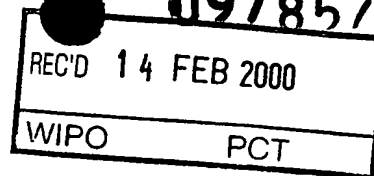


PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
Patentavdelningen

PCT/ SE 99 / 0 2 3 0 0

09/857606



ESU

Intyg Certificate

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.

(71) Sökande ABB AB, Västerås SE
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer 9804292-2
Patent application number

(86) Ingivningsdatum 1998-12-11
Date of filing

Stockholm, 2000-02-09

För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office

Emma Johnsson

Avgift
Fee

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

PATENT- OCH
REGISTRERINGSVERKET
SWEDEN

Postadress/Adress
Box 5055
S-102 42 STOCKHOLM

Telefon/Phone
+46 8 782 25 00
Vx 08-782 25 00

Telex
17978
PATOREG S

Telefax
+46 8 666 02 86
08-666 02 86

OF/AB

Ref.: SE 400 036

5 Sökande: Asea Brown Boveri AB

Zirkoniumbaserad legering och komponent i en kärnenergi-anläggning

10 UPPFINNINGENS BAKGRUND OCH TIDIGARE TEKNIK

Föreliggande uppfinning avser en zirkoniumbaserad legering, lämpad för användning i en korrosiv miljö där den är föremål för förhöjd strålning och innefattande 0,5-1,6 viktsprocent Nb och 15 0,3-0,6 viktsprocent Fe. Uppfinningen avser dessutom en komponent i en kärnenergianläggning, vilken innefattar en legering av det nämnda slaget.

Enligt tidigare teknik är det känt att i en kärnenergianläggning 20 anordna en komponent som innefattar en zirkoniumbaserad legering av det ovan nämnda slaget. En sådan legering har fördelen att uppfylla de krav som ställs på såväl mekaniska egenskaper som korrosionsegenskaper hos ett material som i en korrosiv miljö är föremål för en förhöjd strålning, i synnerhet neutronstrålning 25 av typen snabba neutroner.

Tack vare dess relativt höga Fe-innehåll är det möjligt att genom lämplig värmebehandling, innefattande glödgnings och snabbkylning, 30 erhålla sekundärfaspartiklar bestående av Zr, Fe och Nb hos en matris av α -fas hos den zirkoniumbaserade legeringen. Genom lämpligt val av värmebehandlingsvariablerna tid och temperatur är det dessutom, med givna halter av de ingående legeringsämnen Nb och Fe, möjligt att styra storleken på och fördelningen av sekundärfaspartiklarna. Sekundärfaspartiklarna kan ha 35 en positiv effekt på legeringens korrosionshårdighet. Det är därför viktigt att optimera fördelningen av och storleken på de förekommande sekundärfaspartiklarna. Det är därvid av yttersta vikt

att finna en lämplig sammansättning av de i legeringen ingående legeringselementen.

5 Skriften US 5,560,790 beskriver en zirkoniumbaserad legering som innefattar 0,5-1,5 viktsprocent Nb, 0,9-1,5 viktsprocent Sn och 0,3-0,6 viktsprocent Fe. Dessutom innehåller denna legering 0,005-0,2 viktsprocent Cr, 0,005-0,04 viktsprocent C, 0,05-0,15 viktsprocent O, 0,005-0,15 viktsprocent Si och resten Zr. Därigenom uppnås en mikrostruktur hos materialet som inbegriper partiklar av typen $Zr(Nb,Fe)_2$, $Zr(Nb,Cr,Fe)$ och $(Zr,Nb)_3Fe$. Dessa sekundärfaspartiklar förlänar materialet goda korrosionsegenskaper och goda mekaniska egenskaper. Tack vare den höga Fe-halten undviks utskiljningar av β -Nb-fas, vilka skulle ha en negativ inverkan på materialets motståndskraft mot lokala korrosionsangrepp.

20 Sn sägs ha hög löslighet i α -fasen och kommer därför, då det är närvarande i den givna mängden, att vara inlöst i α -fasen och bidra till förbättrade korrosionsegenskaper och mekaniska egenskaper hos denna. Det framhålls att ett alltför lågt innehåll av Sn (under 0,9 viktsprocent) hos materialet påverkar brotthållfastheten både på lång och kort sikt hos detta. Dessutom undertrycker ett sådant lågt Sn-innehåll i mindre utsträckning en negativ effekt av eventuell kväveinblandning på materialets korrosionshållfasthet. Ett Sn-innehåll över 1,5 viktsprocent påverkar materialets mottaglighet för bearbetning och i synnerhet kallbearbetning.

30 Det nämns att Si och C bidrar till att reducera storleken på partiklar och tillföra strukturhomogenitet hos materialet.

35 Syre sägs bidra till en finare struktur hos materialet och används även som ett medel för att förstärka materialet genom den fasta lösningen, en så kallad "solid solution strengthener".

Nb sägs bidra till hållfasthetsegenskaperna hos Zr och ökar legeringens korrosionshållfasthet genom att bilda sekundärfaspartiklar tillsammans med Zr och Fe.

- 5 Det konstateras vidare att med ett Nb-innehåll under 0,5 viktsprocent hos materialet, ett Fe-innehåll under 0,3 viktsprocent och ett Cr-innehåll under 0,005 viktsprocent, är den totala andelen av sekundärfaspartiklar av det ovan nämnda slaget i α -zirkoniummatrisen hos slutprodukten väsentligt lägre än 60 volymprocent
10 av den totala mängden av järnhaltiga sekundärfaspartiklar, vilket resulterar i att korrosionshållfastheten hos materialet påverkas negativt. Med ett Nb-innehåll över 1,5 viktsprocent, bildas ett stort antal stora partiklar av β -Nb-fas i materialet, vilket också reducerar dettas korrosionsresistans.

15

Det nämns också att ett Cr-innehåll över 0,2 viktsprocent kan resultera i bildande av binära intermetalliska föreningar av Zr-Cr, vilket har motsatt, d.v.s. negativ inverkan på bearbetbarheten och brotthållfastheten hos materialet.

20

SAMMANFATTNING AV UPPFINNINGEN

- Ett syfte med den föreliggande uppfinningen är att tillhandahålla en zirkoniumbaserad legering med en sådan sammansättning att
25 fördelningen av och storleken på sekundärfaspartiklar i legeringen, typen av sekundärfaspartiklar och innehållet av olika legeringselement i legeringens α -fas är sådana att legeringen är optimerad med hänsyn till såväl fysikaliska och mekaniska egenskaper som korrosionsegenskaper. I synnerhet skall dessa egenskaper vara optimerade med hänsyn till en tillämpning där legeringen är föremål för förhöjd strålning av typen snabba neutroner i en korrosiv miljö, såsom i reaktorhärden hos en kärnenergianläggning. I synnerhet eftersträvas förbättrade korrosionsegenskaper hos legeringen i förhållande till korrosionsegenskaperna hos de
30 ovan nämnda legeringarna enligt tidigare teknik.

35

Detta syfte uppnås medelst en legering av det inledningsvis definierade slaget, vilken är kännetecknad av att den innefattar 0,5-0,85 viktsprocent Sn. Detta val av Sn-innehåll står i motsägelse till vad som, enligt tidigare teknik, är ett föredraget intervall för Sn-innehållet. Sökanden har emellertid kunnat konstatera att förbättrade korrosionsegenskaper, i synnerhet i den miljö som uppträder i området av reaktorhärden hos en kärnenergianläggning, kan uppnås hos den zirkoniumbaserade legeringen genom ett omsorgsfullt val av Sn-innehåll inom det definierade intervallet.

10

Enligt ett föredraget utförande av legeringen är innehållet av Sn i legeringen större än eller lika med 0,65 viktsprocent. Ett föredraget intervall för Sn-innehållet torde sålunda vara 0,65-0,85 viktsprocent i syfte att uppnå så goda korrosionsegenskaper hos legeringen som möjligt under de i övrigt givna förutsättningarna.

15

Enligt ytterligare ett föredraget utförande innefattar legeringen upp till 0,2 viktsprocent Ni. Därigenom kan sekundärfaspartiklar innehållande Zr, Ni och Fe erhållas i legeringen. Sådana sekundärfaspartiklar bidrar till förbättrade korrosionsegenskaper hos legeringen och har god stabilitet under neutronbestrålning.

20

Enligt ytterligare ett föredraget utförande innefattar legeringen upp till 0,6 viktsprocent Cr, vilket är mer än de maximala 0,2 viktsprocent som tidigare rekommenderats med hänsyn till bildandet av binära intermetalliska föreningar av Cr och Zr. Med den sammansättning som den uppfinningsenliga legeringen i övrigt uppvisar kan ett innehåll av upp till 0,6 viktsprocent Cr emellertid tillåtas för att förbättra korrosionsegenskaperna hos legeringen, utan att legeringen därvid erhåller remarkabelt försämrade mekaniska egenskaper, såsom försämrad brotthållfasthet. Till skillnad från tidigare teknik föreslår sålunda den föreliggande uppfinningen en zirkoniumbaserad legering med ett Cr-innehåll över 0,2 viktsprocent, ända upp till 0,6 viktsprocent.

30

35

Enligt ytterligare ett föredraget utförande är det totala innehållet av Nb och Sn större än eller lika med 1,15 viktsprocent. Ett så-

dant totalt innehåll av Nb och Sn bidrar till förbättrade mekaniska egenskaper hos legeringen.

5 Vilka krav på mekaniska egenskaper och korrosionsegenskaper som slutligen ställs på legeringen beror av i vilken applikation legeringen till sist skall användas. Enligt ett föredraget utförande av uppfinningen bildar legeringen åtminstone en del av en komponent i en kärnenergianläggning. Komponenten är företrädesvis anordnad i området av reaktorhärden och bildar, enligt ett ytterligare föredraget utförande, del av en bränslepatron. I en sådan applikation kommer stora krav att åtminstone ställas på legeringens korrosionsegenskaper. Beroende av i vilken utsträckning komponenten har en bärande funktion kommer också specifika krav att ställas på legeringens mekaniska egenskaper. En legering av det slag som föreslås av uppfinningen är i synnerhet lämpad att utgöra åtminstone en del av ett kapslingsrör, en spridare eller en box.

20 Ett ytterligare syfte med uppfinningen är att tillhandahålla en komponent i en kärnenergianläggning, vilken komponent i synnerhet uppvisar tillfredsställande korrosionsegenskaper med hänsyn till de specifika förhållanden som kan antas föreligga i kärnenergianläggningen, i synnerhet i området av dennas hård, där komponenten är föremål för förhöjd strålning av typen snabba neutroner, i en korrosiv miljö, t ex omgiven av ett korrosivt medium, såsom vatten.

25 Detta syfte uppnås medelst en komponent av det inledningsvis definierade slaget, vilken innefattar en legering av det uppfinningsenliga slaget.

30 Enligt ett föredraget utförande bildar komponenten del av en bränslepatron, d.v.s den är anordnad i området av reaktorhärden. Därvid ställs speciella krav på dess korrosionsegenskaper i den miljö av förhöjd strålning och korrosiva media som den är föremål för. Valet av en zirkoniumbaserad legering med lämplig sammansättning är följaktligen av yttersta vikt.

Enligt ytterligare ett föredraget utförande definierar komponenten ett kapslingsrör. Därvid fordras även specifika mekaniska egenskaper hos komponenten, vilka uppfylls av den uppfinningsenliga legeringen.

Enligt ytterligare ett föredraget utförande innefattar åtminstone en del av kapslingsröret inre omfång ett skikt av ett mer duktilt material än den uppfinningsenliga legeringen. Därigenom görs kapslingsröret mindre känsligt för den direkta kontakten med bränslet inuti dessa. Risker för sprickbildning hos kapslingsröret i områden där denna kommer i direkt kontakt med och eventuellt är föremål för nötning på grund av bränslet reduceras, under förutsättning att skiktet av det mer duktila materialet är anordnat i dessa områden, vilket företrädesvis är fallet. Nämda skikt innefattar här en zirkonymbaserad legering med en total halt av legeringsämnen som icke överstiger 0,5 viktsprocent.

Ytterligare fördelar med och särdrag hos den uppfinningsenliga legeringen respektive komponenten kommer att framgå av den följande, detaljerade beskrivningen.

DETALJERAD BESKRIVNING AV ETT FÖREDRAGET UTFÖRANDE

En komponent anordnad i en kärnenergianläggning, närmare bestämt i området av reaktorhärden, är föremål för förhöjd strålning av typen snabba neutroner i en korrosiv miljö. Reaktorn kan vara en tryckvatten- eller en kokarvattenreaktor. Komponenterna bildar del av bränslepatronen. I detta exempel är komponenten ett kapslingsrör inrättat att inhysa reaktorbränslet.

Komponenten innefattar en zirkoniumbaserad legering vilken har följande sammansättning:

- 0,5-0,85 viktsprocent Sn,
- 5 0,3-0,6 viktsprocent Fe,
- 0-0,6 viktsprocent Cr,
- 0-0,2 viktsprocent Ni,
- 0,65-1,6 viktsprocent Nb och resten zirkonium.

- 10 Innehållet av Ni ligger företrädesvis i intervallet 0,05-0,2 viktsprocent.

- Enligt ett alternativt utförande innefattar legeringen
- 0,65-0,85 viktsprocent Sn och
 - 15 0,5-1,6 viktsprocent Nb,
 - med övriga element inom de tidigare nämnda intervallen.

- Kapslingsröret kan vara bildat utifrån en solid stång, i vars centrum ett hål borrats. Vidare har komponenten, förutom tidigare
- 20 glödgningar i samband med bearbetningen därav, slutligen glöd-gats i legeringens β -fasområde och sedan snabbkylts genom en β -släckning till legeringens α -fasområde.

- Genom glödgningen i β -fasområdet avlägsnas grova strukturer
- 25 och andra effekter av tidigare värmebehandlingshistorik ur legeringen. Dessutom avlägsnas den orienterade textur som erhållits vid tidigare bearbetningar av rörämnet, varigenom olika benägenhet till växning i olika riktningar hos komponenten, då denna utsätts för neutronstrålning i härden, undviks.

- 30 Kylningen till α -fasområdet är så snabb att paket av korta α -faslameller bildas i de tidigare β -faskornen. Korta α -lameller gynnar legeringens mekaniska hållfasthet.

- 35 Vid snabbkylningen från β -fasområdet till α -fasområdet utskiljs dessutom sekundärfaspartiklar av intermetalliska föreningar, såsom $Zr(Nb,Fe)_2$, $Zr(Fe,Cr,Nb)$ och $(Zr,Nb)_3Fe$, vilka gynnar goda

antikorrosiva och mekaniska egenskaper hos den färdiga legeringen och därmed komponenten. Kylningshastigheten bör därvid anpassas så att en optimal sekundärfaspartikelfördelning och sekundärfaspartikelmedelstorlek erhålls. Legeringen är företrädesvis kyld med en svalningshastighet under $100^{\circ}\text{C}/\text{sekund}$, företrädesvis under $50^{\circ}\text{C}/\text{sekund}$ och helst i storleksordningen $5\text{-}20^{\circ}\text{C}/\text{sekund}$.

10 Då komponenten, såsom här, är ett kapslingsrör, är företrädesvis ett skikt med lägre total halt av legeringselement än hos legeringen i övrigt applicerad på kapslingsrörets inneromfång. Den totala halten av legeringsämnen hos detta skikt ligger företrädesvis under 0,5 viktsprocent, varvid återstoden utgörs av Zr. Detta skikt gör kapslingsröret mer motståndskraftigt mot mekanisk påverkan från det reaktorbränsle som är anordnat i röret och som 15 fysiskt kan komma att ligga an mot och orsaka spänningar i kapslingsrörets väggar.

20 Det skall inses att en rad alternativa utföranden av den uppfinningsenliga legeringen och komponenten kommer att vara uppenbara för en fackman inom området men ändå ligga inom ramen för uppfinningen, såsom den är definierad i de bifogade patentkraven.

Krav

1. Zirkoniumbaserad legering, lämpad för användning i en korrosiv miljö, där den är föremål för förhöjd strålning, och innefattande 0,5-1,6 viktsprocent Nb och 0,3-0,6 viktsprocent Fe, kännetecknad av att den innefattar 0,5-0,85 viktsprocent Sn.
2. Zirkoniumbaserad legering enligt krav 1, kännetecknad av att innehållet av Sn i legeringen är större än eller lika med 0,65 viktsprocent.
3. Zirkoniumbaserad legering enligt krav 1 eller 2, kännetecknad av att den innefattar upp till 0,2 viktsprocent Ni.
4. Zirkoniumbaserad legering enligt något av kraven 1-3, kännetecknad av att den innefattar upp till 0,6 viktsprocent Cr.
5. Zirkoniumbaserad legering enligt något av kraven 1-4, kännetecknad av att det totala innehållet av Nb och Sn är större än eller lika med 1,15 viktsprocent.
6. Zirkoniumbaserad legering enligt något av kraven 1-5, kännetecknad av att legeringen bildar åtminstone en del av en komponent i en kärnenergianläggning.
7. Zirkoniumbaserad legering enligt krav 6, kännetecknad av att nämnda komponent bildar del av en bränslepatron.
8. Komponent i en kärnenergianläggning, kännetecknad av att den innefattar en legering enligt något av kraven 1-5.
9. Komponent enligt krav 8, kännetecknad av att den bildar del av en bränslepatron.
10. Komponent enligt krav 8 eller 9, kännetecknad av att den definierar ett kapslingsrör för kärnbränsle.

11. Komponent enligt krav 10, kännetecknad av att åtminstone en del av dess inneromfång innefattar ett skikt av ett material som är mer duktilt än nämnda legering.
- 5 12. Komponent enligt krav 11, kännetecknad av att nämnda skikt innefattar en zirkoniumbaserad legering med en total halt av legeringsämnen icke överstigande 0,5 viktsprocent.

Sammandrag

- 5 En zirkoniumbaserad legering, lämpad för användning i en korrosiv miljö, där den är föremål för förhöjd strålning och innefattande 0,5-1,6 viktsprocent Nb och 0,3-0,6 viktsprocent Fe. Legeringen är kännetecknad av att den innefattar 0,5-0,85 viktsprocent Sn.